

19



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 068 192
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 82105003.6

22 Anmeldetag: 08.06.82

51 Int. Cl.³: **B 01 J 37/00, B 01 J 27/18,**
B 01 J 23/30, C 07 C 47/22,
C 07 C 51/235, C 07 C 47/052,
C 07 C 120/14

30 Priorität: 26.06.81 DE 3125062

71 Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft,
Weissfrauenstrasse 9, D-6000 Frankfurt am Main 1 (DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 05.01.83
Patentblatt 83/1

72 Erfinder: Amtz, Dietrich, Dr., Amellastrasse 16,
D-6450 Hanau (DE)
Erfinder: Prescher, Günter, Dr., Liesingstrasse 2,
D-6450 Hanau 9 (DE)
Erfinder: Manner, Reinhard, Dr., Bonhoeffer Strasse 17,
D-6457 Maintal 1 (DE)
Erfinder: Helios, Johannes, Westring 16,
D-6453 Seligenstadt (DE)
Erfinder: Burkhardt, Werner, Reichenbachstrasse 9,
D-6486 Brachtal 11 (DE)

84 Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT LI NL

54 Verfahren zur Herstellung von abriebfesten Schalenkatalysatoren und Verwendung dieser.

57 Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Schalenkatalysatoren, u.a. für Gasphasenoxidationen in der organischen Chemie aus einem Inerten Träger und einer diesen umgebenden Schale aus Katalysatormaterial vorgestellt, wobei eine Suspension des Ausgangsmaterials für die Schale unter Teilabzug des Suspensionsmittels durch einen Gasstrom auf eine bewegte Schüttung des Trägers aufgesprüht und das Rohmaterial dann getrocknet und getempert wird. Hierzu wird die Trägerschüttung mechanisch unter Auflockerung durch einen von unten eingeblasenen Gasstrom bewegt. Die ein Bindemittel und gegebenenfalls Porenbildner enthaltende Katalysatorvorstufe wird in ansteigender Menge von oben auf die Schüttung aufgesprüht, wobei das Mengenverhältnis zwischen aufgesprühtem und abgezogenem Suspensionsmittel etwa konstant bleibt. Der Wärmeausdehnungskoeffizient der Vorstufe als trockenes Pulver darf dabei höchstens um 15% von dem des Trägers abweichen. Die aufgebrachte Schale wird durch Fortsetzen der mechanischen und fluidisierenden Mischbewegung verdichtet, das Gut dann im weiterströmenden Gas getrocknet und gegebenenfalls nach Zersetzen eines zugegebenen Porenbildners, getempert.

EP 0 068 192 A2

BEST AVAILABLE COPY

1

5

D e g u s s a Aktiengesellschaft
Weißfrauenstraße 9, 6000 Frankfurt/Main

10

Verfahren zur Herstellung von abrieb-
festen Schalenkatalysatoren und Ver-
wendung dieser

15

20

25

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
abriebfesten Schalenkatalysatoren aus einem oberflächlich
rauhem, inerten Träger mit einer Korngröße von 0,5 bis
6 mm und einer diesen umhüllenden und in ihm verankerten
Schale aus aktivem Katalysatormaterial durch Bewegen einer
Schüttung des Trägers und Aufsprühen einer Suspension des
Ausgangsmaterials für die Schale unter Teilabzug des Sus-
pensionsmittels durch einen Gasstrom von 20 - 250° C, wo-
bei eine im wesentlichen gleichbleibende Restfeuchte der
Schale aufrechterhalten wird sowie Trocknen und Tempern.
Sie betrifft ferner Verwendungen dieser Katalysatoren.

30

Es ist bekannt, für katalytische Oxidationen Katalysatoren
zu verwenden, bei denen die katalytisch aktiven Bestand-
teile als Schale auf einem inerten Träger, der als Korn
oder Formling vorliegt, angeordnet ist.

35

- 1 Durch diese Maßnahme wird pro Reaktionsvolumen weniger vom teuren katalytisch aktiven Katalysatormaterial benötigt, wodurch preiswertere Katalysatoren herstellbar sind.
- 5 Daneben können die katalytischen Eigenschaften von Katalysatoren verbessert werden. Durch diese Anordnung der aktiven Substanz an der Trägeroberfläche werden nämlich einerseits durch die temperatúrausgleichende Wirkung der Trägermasse lokale Überhitzungen vermieden und andererseits die
10 Diffusionswege für gasförmige Reaktanten verkürzt. Außerdem ist es dadurch möglich, durch Aufbringen von verschiedenen Schichtdicken in gezielter Weise mehr oder weniger aktive Katalysatoren zu erzeugen (DE-PS 22.66.72).
- 15 In der DE-AS 21 65 335 ist ein Verfahren zur Herstellung von Acrolein durch Oxidation von Propylen mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas in der Gasphase bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Katalysators beschrieben, bei dem z. B. eine die Elemente MoBiCoNiFeB-
20 NaSnSiO enthaltende pulverförmige Masse auf einen inaktiven, porösen Trägerformling, wie α -Al₂O₃, aufgezogen ist. Letzteres erfolgt hier durch Aufbringen der feuchtgemahlenden Katalysatormasse auf poröse α -Al₂O₃-Kugeln von 5 mm Durchmesser sowie Trocknen und Tempern.
25
- Die DE-OS 23 51 151 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines zur Oxidation, Ammonoxidation oder oxidativen Dehydrierung eines Olefins bestimmten Schalenkatalysators, zu dessen Bereitung ein inerter Träger mit einem Durchmesser von mindestens 20 μ m mit einer Flüssigkeit vorbenetzt
30 wird und dieser sodann mit trockenem pulverförmigem Katalysatormaterial versetzt und langsam gerührt wird.
- 35 Nach der DE-OS 22 50 200 kann ein Schalenkatalysator für die Reinigung der Abgase von Kraftfahrzeugen und Industrie-

1 anlagen dadurch erhalten werden, daß man auf Formlingen
aus temperaturbeständigem Trägermaterial durch intensives
Vermengen mit einer vorzugsweise Teilchenabmessungen unter
100 µm aufweisenden pulverförmigen calcinierten Aktivkom-
5 ponente unter Verwendung eines flüssigen Bindemittels
einen katalytischen aktiven Überzug erzeugt und dann das
Bindemittel durch Erhitzen entfernt. Danach liegen der
Trägerkern und der haftfeste Überzug ohne wesentliche ge-
10 genseitige Durchdringung vor.

Schließlich sieht das in der EP-OS O 015 569 beschriebene
Verfahren zur Herstellung von Schalenkatalysatoren die Auf-
bringung einer wässrigen Suspension des katalytisch akti-
ven Materials auf bewegte Trägerteilchen vor, wobei die
15 Suspension in einer bestimmten gleichbleibenden Menge un-
ter Teilabzug des Suspensionsmittels vermittels eines Gas-
stroms von 20 - 300° C auf den Träger aufgesprüht wird und
wobei eine im wesentlichen gleichbleibende Restfeuchte der
Schale aufrechterhalten wird.

20 Den nach den bekannten Verfahren erhältlichen Katalysato-
ren ist der Nachteil gemeinsam, daß bei dickeren Schalen,
also Schalen, deren Gewichtsmenge, bezogen auf den Kata-
lyikator, 20 % übersteigt, die Abrieb- und Stoßfestigkeit
25 der Schale für den Einsatz in großtechnischen Festbett-
reaktoren nicht vollständig befriedigt.

Insbesondere zeigte sich bei Schalenkatalysatoren, welche
mit konventionellen Dragierkesseln oder Drehtellern ge-
30 fertigt werden, welche nur ein Überleiten eines trocknen-
den Gasstroms über das bewegte Gut gestatten, eine Nei-
gung zum Abplatzen der Schale bei Einwirkung von Tempera-
turgradienten.

1 Ferner kann mit solchen Vorrichtungen nur eine relativ
breite Kornverteilung, die von der jeweiligen Schalendicke
der Einzelpartikel des Katalysators bestimmt wird, erzielt
werden.

5

Eine breite Kornverteilung bedeutet aber einerseits einen
deutlich höheren Druckabfall von Katalysatorschüttungen
und andererseits das Auftreten stark unterschiedlicher
Wärmetönungen an den einzelnen Katalysatorpartikeln, was
10 insgesamt zu einer Verschlechterung der Selektivität führt.

15

Das in der EP-OS 0 015 569 behandelte Herstellungsverfahren
fordert die Aufrechterhaltung einer zeitlich konstant-
bleibenden Dosiergeschwindigkeit für Suspension und Trock-
nungsgas, um den Wassergehalt der entstehenden Schale wäh-
rend des Aufsprühens der Suspension praktisch konstant zu
halten. Allerdings führt gerade diese Maßnahme dazu, daß
mit zunehmender Dauer des Herstellungsganges die äußere
Oberfläche der Schale zunehmend flüssigkeitsärmer wird,
20 was das Auftragen dickerer Schichten mit ausreichender me-
chanischer Festigkeit erschwert oder verhindert.

25

Im übrigen wird durch die dort vorgesehene Führung des
Trockengasstroms über die Oberfläche der Trägerschüttung
hinweg nur eine mäßige Trocknungsgeschwindigkeit während
der Ausbildung der Schale erreicht. Die Folge davon ist
die bereits erwähnte nachteilige breite Kornverteilung.

30

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren
zur Herstellung von Schalenkatalysatoren zu schaffen, wel-
ches diesen Abriebfestigkeit, Temperaturwechselbeständig-
keit und ein enges Kornspektrum bei gleichzeitig guten
katalytischen Eigenschaften verleiht.

35



1 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung
von abriebfesten Schalenkatalysatoren aus einem oberfläch-
lich rauhen, inerten Träger mit einer Korngröße von 0,5
5 bis 6 mm und einer diesen umhüllenden und in ihm veran-
kerten Schale aus aktivem Katalysatormaterial durch Bewe-
gen einer Schüttung des Trägers und Aufsprühen einer Sus-
pension des Ausgangsmaterials für die Schale unter Teilab-
zug des Suspensionsmittels durch einen Gasstrom von 20 -
10 250° C, wobei eine im wesentlichen gleichbleibende Rest-
feuchte der Schale aufrechterhalten wird sowie Trocknen
und Tempern. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß
man die Trägerschüttung durch mechanische Einwirkung in
Mischbewegung versetzt und sie gleichzeitig durch Einbla-
15 sen eines fluidisierenden, die Vermischung verstärkenden
Gasstromes von unten her auflockert, dieser Schüttung im
Gegenstrom zum Gas die ein Bindemittel und gegebenenfalls
Porenbildner enthaltende Suspension einer Vorstufe des ka-
talytisch aktiven Materials in einer mit anwachsender Dicke
20 der Schale zunehmenden Menge zuführt, wobei die Mengen von
abgezogenem und aufgesprühtem Suspensionsmittel in einem
weitgehend konstanten Verhältnis gehalten werden, das von
der jeweils verwendeten Kombination aus Träger und Vor-
stufe bestimmt wird und wobei die Wärmeausdehnungskoeffi-
25 zienten von Träger und getrockneter pulverförmiger Vor-
stufe so abgestimmt sind, daß sie sich im Höchstfall um
15 % unterscheiden, daß man nach Beendigung des Aufsprü-
hens die Schale durch Fortsetzen der verstärkten Misch-
bewegung verdichtet, dann die mechanische Mischbewegung
30 einstellt, das Gut im weiterströmenden Gas trocknet und es
schließlich, gegebenenfalls nach Zersetzen eines zugegebe-
nen Porenbildners, temperiert.

Das neue Beschichtungsverfahren für Trägerkörper sieht vor,
35 eine in Mischbewegung versetzte Trägerschüttung durch Ein-

1 blasen eines Gasstromes von unten her aufzulockern, wobei
der die fluidisierte Charge durchstreichende Gasstrom
einen Teilabzug des Suspensionsmittels bewirkt. Zur Durch-
5 führung kommen entsprechend eingerichtete Mischaggregate
in Betracht, wie z. B. spezielle Dragiertrommeln, Dragier-
kessel oder Drehteller. Bevorzugt sind Apparate, in denen
eine gleichmäßige Durchströmung der Trocknungsluft durch
die gesamte Schüttung erfolgt.

10 Als besonders günstig hat sich die Anwendung des sogenann-
ten Driacoaters im Gegenstromverfahren erwiesen, bei wel-
chem Sprühflüssigkeit und Trockenluft in entgegengesetzter
Richtung strömen. Dieses Gerät ist u. a. in der DE-OS
15 28 05 801 beschrieben und besteht primär aus einer zylin-
drisch bzw. kegelig geformten und horizontal montierten
Trommel. Über im Außenmantel der Trommel angebrachte Luft-
kanäle wird Trockenluft über auf der Trommelinnenwand an-
geordnete Hohlrippen, die auf der drehrichtungsabgekehrten
20 Seite perforiert sind, ausschließlich von der Gutbettunter-
seite her eingebracht.

Beim Drehen der Trommel bewirken die wulstförmig gestal-
teten Hohlrippen und die durch diese eingeblasene Trock-
25 nungsluft die Fluidisierung und intensive Umwälzung des
Schüttgutes; dessen gleichmäßige Durchströmung durch die
Trocknungsluft zeigt sich in einer gleichförmig ruhig ab-
wärtsfließenden Eigenbewegung des Gutes. Die mit Feuchtig-
keit beladene Abluft wird oberhalb der Schüttung über den
30 hohlen Aufnahmedorn in der Drehachse der Trommel abgezo-
gen.

Für das Versprühen der im erfindungsgemäßen Verfahren ver-
wendeten Pulversuspensionen werden bevorzugt Zweistoffdü-
35 sen verwendet, mit denen einfacher als bei Einstoffdüsen
die gewünschte Fördermenge unter beliebiger Feinverteilung
bequem reguliert werden kann.

1 Die Zerstäubung erfolgt üblicherweise mit Preßluft von 0,5
- 2 bar und in Abhängigkeit vom notwendigen Suspensions-
durchsatz (der sich aus der Chargengröße, der gewünschten
5 Dicke des Pulverauftrages und der Präparationsdauer er-
gibt) mit ein oder mehreren Düsen von 2 - 4 mm Durchmesser
bei Drucken der Suspension vor der Düse von 1 - 3 bar.

Bei Driacoater-Geräten mit Chargenkapazitäten von 10 -
200 l hat es sich als zweckmäßig erwiesen, den fluidisie-
10 renden Gasstrom auf einen spezifischen Durchsatz von 15 -
50 Nm³/Stunde/l Träger einzustellen und ihn auf 60 - 100°C
aufzuheizen. Geringere Zuluftdurchsätze führen zu deutlich
langsameren Trockengeschwindigkeiten, weniger gleichmäßiger
15 Durchströmung der gesamten Schüttung durch Randgängigkeit
an der Trommelwandung und damit wesentlich längeren Präpa-
rationszeiten. Zu hohe Zuluftdurchsätze verursachen dage-
gen ein zu starkes Austrocknen der Suspension auf dem Weg
von der Düse zur Schüttungsoberfläche, wodurch ein Austrag
20 von dabei ausgetrocknetem Vorstufen-Pulver mit der Abluft
und eine nicht ausreichende Feuchte der Schale beim Auf-
trag verursacht wird. Es wurde gefunden, daß das Einhalten
einer konstanten Feuchte der entstehenden Schale während
des gesamten Schalenaufbaus eine wesentliche Voraussetzung
25 zur Erzielung eines festhaftenden, fest im Trägermaterial
verankerten Überzuges von aktivem Katalysatormaterial ist.
Wird die Schale der Rohlinge während dieses Schalenaufbaus
zu feucht, so erfolgt ein Agglomerieren mehrerer Körner
miteinander. Bei zu trockenem Auftrag ist dagegen nicht
30 die erwünschte Verankerung am Träger und auch keine gute
Festigkeit der Schale zu erreichen. Eine wesentliche Er-
kenntnis besteht auch darin, daß sich bei Aufrechterhal-
tung einer bezüglich Temperatur und Menge konstanten Trock-
nungszuluft die erforderliche konstante Feuchte der Schale
35 über die pro Zeiteinheit aufgesprühte Menge Suspension gut
steuern läßt.

1 Zur Sollwertvorgabe für eine solche Steuerung kann die
Temperatur über der Schüttung oder die Feuchte der Abluft
verwendet werden, die beide eine sensible Verfolgung des
5 Trocknungsvorganges erlauben. Die günstigsten Sollwerte
selbst sind abhängig von der Art des Pulvers und der Tem-
peratur, der Feuchte und der Menge der Zuluft pro Volumen-
einheit Trägermaterial. Je nach Feststoffgehalt der Sus-
pension und Art der Vorstufe sollten 10 - 50 % des aufge-
10 sprühten Suspensionsmittels während deren Aufbau in der
Schale bleiben. Es wurde gefunden, daß eine wesentliche
Verbesserung der mechanischen Stabilität der Schale er-
reicht wird, wenn kein konstanter Sollwert, sondern eine
fallende Temperatur bzw. eine steigende Abluftfeuchte vor-
15 gegeben wird. Dies ermöglicht durch eine entsprechende Pro-
grammsteuerung einen vollautomatischen Auftrag des Vorstu-
fenpulvers.

Als Suspensionsmittel für die in Pulverform vorliegende
Katalysatorvorstufe wird bevorzugt Wasser verwendet. Ande-
20 re Flüssigkeiten wie z. B. Alkohole, sind nicht ausge-
schlossen und haben in verschiedenen Punkten gegenüber
Wasser Vorteile: Sie benötigen gegebenenfalls geringere
Verdampfungsenergie oder erlauben eine bessere Anpassung
25 von Benetzungs- und Löslichkeitsverhalten an die Vorstufe
des katalytischen Materials und die Trägersubstanz. Letz-
teres ist bei wässrigen Suspensionen nur durch Zugabe von
Bindemitteln beeinflussbar. Dem Vorteil organischer Lösungs-
mittel steht jedoch der Nachteil entgegen, mit der Trock-
30 nungsluft zündfähige Gemische zu bilden und spezielle Ab-
luftreinigungsanlagen zu erfordern.

Der Festkörpergehalt der Suspension wird am besten so be-
messen, daß die Suspension zu 20 - 80, vorzugsweise 40 -
35 70 Gew.%, insbesondere 55 Gew.% aus pulverförmiger Vor-
stufe besteht.

1 Zu hohe Feststoffgehalte können Verstopfungen des Förder-
und Sprühsystems für die Suspension verursachen. Zu geringe
Feststoffgehalte erfordern dagegen unnötig verlängerte Prä-
parationszeiten. Der empirisch ermittelbare, jeweils gün-
5 stigste Feststoffgehalt hängt von den Eigenschaften der
eingesetzten Vorstufe und ihrer Wechselwirkung mit dem
Suspensionsmittel ab und liegt z. B. bei den im Rahmen
der Beispiele für die Propenoxidation hergestellten Kata-
10 lysatoren bei 55 %.

Es hat sich weiter gezeigt, daß eine deutliche Verbesse-
rung der Abriebfestigkeit der Trägerkontakte durch die
Verwendung von Bindemitteln, wie sie aus der Granulation
15 bekannt sind, erreicht werden kann. Ihr Anteil an der Sus-
pension ist abhängig von der Art des Bindemittels und liegt
in der Regel zwischen 0,5 und 10 %. Während die untere
Grenze fließend ist und bei der minimal notwendigen Menge
zur gesicherten Verbesserung der Abriebfestigkeit liegt,
20 wird bei zu hohen Bindemittelkonzentrationen die Trock-
nungsgeschwindigkeit während der Herstellung der Schale
häufig verringert. Für die verwendeten Vorstufen der akti-
ven Katalysatorkomponente wurden die besten Ergebnisse mit
2 - 5 %, insbesondere ca. 4 Gew.% Glucose oder Harnstoff
25 erreicht.

Bei bestimmten Reaktionen, wie z. B. der Oxidation von
Propen zu Acrolein, wird insbesondere bei Verwendung von
Schalenkatalysatoren mit hohem Anteil an aktiver Phase,
30 d. h. dicken Schalen, eine auf Porendiffusion zurückgehen-
de Hemmung der Reaktion beobachtet. Es wurde nun gefunden,
daß durch Zugabe von im Suspensionsmittel schwerlöslichen,
feinteiligen Porenbildnern, wie Pentaerithrit, Polymethyl-
methacrylat, Polystyrol, Polyvinylalkohole o. ä., dieser
35 hemmende Einfluß auf die Reaktion durch Ausbildung von
Makroporen verringert werden kann.

1 Der bevorzugte Gehalt der Suspension an Porenbildner be-
trägt 1 - 10 Gew.%. Voraussetzung für die Wirkung des Po-
renbildners ist, daß er unterhalb der Tempertemperatur
durch Thermolyse oder Oxidation aus der aufgebauten Schale
5 wieder entfernt werden kann.

Die Erfindung sieht ausdrücklich vor, für den Schalenauf-
bau eine Vorstufe des katalytisch aktiven Materials heran-
zuziehen. Der Begriff "Vorstufe" ist so zu verstehen, daß
10 das Vorstufenmaterial bereits alle Ingredienzien enthält,
die für die Erzeugung des fertigen katalytisch aktiven
Materials durch eine anschließende spezifische Wärmebehand-
lung benötigt werden.

15 Beim Verfahren gemäß Erfindung wird bevorzugt als Vorstufe
des katalytisch aktiven Materials ein getrocknetes oder
unterhalb der Tempertemperatur calciniertes Kopräzipitat
aus vereinigten Salzlösungen der katalytisch aktiven Ele-
mente eingesetzt.

20 Die Zusammensetzung dieses Kopräzipitats und seine spezi-
elle Präparation ist nicht spezifisch für das erfindungs-
gemäße Verfahren, sondern abhängig von der gewünschten
25 katalytischen Wirkung in der Reaktion, bei der der Schalen-
katalysator eingesetzt wird. Üblicherweise kann die Prä-
paration der Vorstufe analog der von bekannten Vollkata-
lysatoren erfolgen. Zur Erzielung einer guten Suspendier-
barkeit der Vorstufe in dem Suspensionsmittel und einer
30 störungsfreien Förderung der Suspension hat sich eine
Kornverteilung von 1 - 150 μ m mit einem vorzugsweisen
Maximum im Bereich von 1,5 - 30 μ m als zweckmäßig erwiesen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Fertigung
35 von Schalenkatalysatoren, bei denen die Menge der pulver-

1 förmigen Vorstufe das 0,1 - 2-fache des Trägergewichts be-
trägt, wobei sich dieser Bereich nicht durch spezifische
Grenzen des Herstellungsverfahrens, sondern mehr aus prak-
5 tischen Überlegungen zum Einsatz der erfindungsgemäßen Ka-
talsatoren ergibt. Dies bedeutet, daß grundsätzlich auch
Zusammensetzungen außerhalb des angegebenen Bereichs nach
dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar sind.

10 Die Erfindung sieht ferner ausdrücklich vor, die Wärmeaus-
dehnungskoeffizienten von Träger und Vorstufe so abzu-
stimmen, daß sie weitgehend übereinstimmen und sich im
Höchstfall um nicht mehr als 15 % unterscheiden. Weichen
nämlich diese Koeffizienten stärker voneinander ab, so
15 reißt beim abschließenden Temperungsschritt die Schale.

Diese Risse können so groß werden, daß es zu einem schup-
pigen Abplatzen der Schale kommt. In jedem Fall ist mit
dem Auftreten von Rissen eine starke Verringerung der
mechanischen Stabilität der Schale, d. h. der Abriebfestig-
20 keit, verbunden. Es wurde gefunden, daß eine Anpassung der
Wärmeausdehnungskoeffizienten durch Auswahl eines geeig-
neten Trägers nur bedingt möglich ist und selten ausreicht,
da die in Frage kommenden inerten Träger alle in dem rela-
25 tiv engen Bereich von $50 - 90 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ (für eindimensio-
nale Ausdehnung) liegen.

Überraschend war nun die Feststellung, daß sich der Wärme-
ausdehnungskoeffizient des Vorstufenpulvers durch eine
30 Temperaturvorbehandlung bei $250 - 600^{\circ}\text{C}$ auf den des Trä-
gers abstimmen läßt. Die jeweils genauen Bedingungen hängen
von der Zusammensetzung der Vorstufe und dem zu verwenden-
den Träger ab. Dabei ist darauf zu achten, daß diese An-
passung nicht für eine bestimmte Temperatur, sondern für
35 den gesamten Temperaturbereich der abschließenden Tempe-
rung erfolgen muß (die bei dieser Temperung auftretenden

1 Spannungen zwischen Schale und Träger sind für die eventuelle Rißbildung verantwortlich). Dadurch ist eine exakte Abstimmung, die eine fest definierte Bezugstemperatur voraussetzen würde, nicht möglich. Dies beruht insbesondere
5 auf dem Umstand, daß bei den erfindungsgemäß anzuwendenden Materialien üblicherweise unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten der Ausdehnungskoeffizienten für Vorstufe und Träger vorliegen.

10 Im Rahmen der Erfindung soll die Bereitung der verbesserten Schalenkatalysatoren für vier wichtige Gasreaktionen der organischen Chemie, welche mit heterogener Katalyse arbeiten, besonders herausgestellt werden, weil gerade
15 diese Verfahren mit diesen Katalysatoren erheblich verbessert werden können.

Es ist dies die katalytische Oxidation von Propylen oder Isobuten zu Acrolein bzw. Methacrolein, die katalytische
20 Gasphasenoxidation von Acrolein bzw. Methacrolein zu Acrylsäure bzw. Methacrylsäure, die katalytische Gasphasenoxidation von Methanol zu Formaldehyd und die Ammonoxidation von aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Nitrilen. Für jede dieser Reaktionen wird nach-
25 folgend die Herstellung eines geeigneten Schalenkatalysators mit einem an sich bereits bekannten Vorstufenmaterial, welches nur noch der abschließenden, die katalytischen Eigenschaften prägenden Temperung bedarf, angegeben.

30 Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird demgemäß als Vorstufe für einen Schalenkatalysator zur Herstellung von Acrolein oder Methacrolein aus Propylen oder Isobuten ein oxidisches Pulver der Zusammensetzung
35 $\text{Ni}_a \text{Co}_b \text{Fe}_c \text{Bi}_d \text{P}_e \text{Mo}_f \text{O}_x$, in dem a eine Zahl von 2 - 20, b eine Zahl von 0 - 15, a und b eine Zahl von 2 - 20, c eine Zahl



1 von 0,1 - 7, d eine Zahl von 0,1 - 4, e eine Zahl von 0,1
- 4, f etwa 12 und x eine Zahl von 35 - 85 ist sowie zu-
sätzlich 0,2 - 5 % Tantal oder Samarium, berechnet als
5 Ta_2O_5 oder Sm_2O_3 sowie gegebenenfalls noch 0,05 - 3,0 %
Alkali- oder Erdalkalimetall, berechnet als Oxid, gegeben-
enfalls auf einer Trägersubstanz aus einem Schichtsilikat
und/oder hochdispersem Siliciumdioxid - im ersten Fall
im Gewichtsverhältnis 10 : 1 bis 1 : 1 - eingesetzt und der
10 Schalenkatalysator 0,05 - 5 Stunden bei 520 - 650° C ge-
tempert. Bei Einsatz von Alkali- oder Erdalkalimetall wer-
den die Elemente K, Na und Mg bevorzugt.

15 Entsprechend einer weiteren bevorzugten Ausführungsform
der Erfindung wird als Vorstufe für einen Schalenkataly-
sator zur Herstellung von Acrylsäure bzw. Methacrylsäure
aus Acrolein bzw. Methacrolein ein oxidisches Pulver der
Zusammensetzung $Sb_{1-60}Mo_{12}V_{0,5-25}W_{0,1-12}O_{12}x$, wobei M
mindestens eines der Elemente Blei, Silber, Kupfer, Zinn,
20 Titan, Wismut bedeutet, eingesetzt und der Schalenkataly-
sator 0,05 - 5 Stunden bei 320 - 450° C getempert.

25 Daneben kann als Vorstufe für einen Schalenkatalysator zur
Oxidation von Methanol zu Formaldehyd mit Vorteil ein oxi-
disches Pulver aus Molybdän und Eisen, mit einem MoO_3 :
 Fe_2O_3 -Verhältnis von 10, dem gegebenenfalls 3 - 60 Gew.%
 TiO_2 beigemengt sein können, eingesetzt und der Schalen-
katalysator 3 - 10 Stunden bei 300 - 500° C getempert
werden.

30 Schließlich läßt sich als Vorstufe zu einem Schalenkata-
lyikator für die Ammonoxidation von alkylsubstituierten
aromatischen und heteroaromatischen Kohlenwasserstoffen
ein oxidisches Pulver aus Antimonoxid und Vanadiumoxid im
35 Verhältnis 1,1 : 1 bis 50 : 1 einsetzen, das zusätzlich

1 wenigstens eines der Elemente Eisen, Kupfer, Titan, Kobalt,
Mangan und Nickel und gegebenenfalls Trägersubstanz aus
Schichtensilikat und hochdispersem Siliciumdioxid enthält,
5 wobei der erhaltene Schalenkatalysator bei 2 - 8 Stunden
zwischen 600 und 1.100° C getempert wird.

Als Trägermaterialien für erfindungsgemäß erhältliche
Schalenkatalysatoren, die sich in diesen, aber auch ande-
10 ren Umsetzungen vorteilhaft einsetzen lassen, haben sich
insbesondere α -Aluminiumoxid, Aluminiumsilikat, Magnesium-
silikat oder Siliciumcarbid erwiesen. An die Form der Trä-
ger werden keine speziellen Anforderungen durch das Verfah-
ren gestellt, jedoch werden kugelförmige bevorzugt.

15 Porenfreies oder porenarmes Magnesiumsilikat oder Silicium-
carbid werden vor allem verwendet, wenn die aktive Phase
nur oberflächlich auf den Träger aufgebracht und nicht in
Hohlräumen des Trägers eingelagert werden soll. Das kata-
lytische Material ist dagegen in den Hohlräumen von makro-
20 porösen α -Aluminiumoxiden und Alumosilikaten stärker ge-
schützt, besser verankert und erfordert bei nicht zu star-
ken Beschichtungen (kleiner 20 Gew.% aktive Phase) keine
so harte Schale. Die Makroporen von Aluminiumsilikaten und
25 α -Aluminiumoxid sollten im Bereich von 2 - 2000, vorzugs-
weise 20 - 300 μ m (90 %-Wert) liegen, um einerseits eine
ausreichende Festigkeit des Trägers zu gewährleisten, ande-
rerseits aber das Ablagern der aktiven Phase in den Poren
zu erlauben.

30 Vom Gesichtspunkt eines günstigen Verhaltens beim Schalen-
aufbau ergeben sich für die porenarmen bzw. -freien Träger
Vorteile, da bei diesen zu Anfang der Präparation eine ge-
ringere Flüssigkeitsbeladung des Trägers auftritt und die
bei makroporösen Trägern am Ende der Präparation aus den
35 Poren austretende Feuchtigkeit beim Trocknungsprozeß
schwieriger zu beherrschen ist.

1 Die Erfindung sieht auch vor, daß das Trägermaterial eine
 5 rauhe äußere Oberfläche haben soll, weil damit die Haft-
 festigkeit der Schale durch eine Tiefenverankerung des
 katalytisch aktiven Materials im Träger erhöht und ein
 10 gleichmäßiger Auftrag auf der gesamten Trägersoberfläche
 ermöglicht wird. Bei glatten Trägermaterialoberflächen
 wird meist ein schuppiger, unregelmäßiger dicker Auftrag
 beobachtet. Als besonders günstig hat sich gezeigt, wenn
 die Trägersoberfläche eine Rauigkeit, charakterisiert durch
 den Mittenrauhwert nach DIN 4768/1, gemessen mit dem Rau-
 tiefenmesser nach Hommel, von 5 - 50 μ m aufweist.

15 Weitere Gegenstände der Erfindung sind neben den beschrie-
 benen verbesserten Herstellungsverfahren für Schalenkata-
 lysatoren die vier bereits genannten und in den Patentan-
 sprüchen 20 - 23 aufgenommenen Verwendungen derselben.

Die Erfindung wird anschließend anhand von Ausführungs-
 20 beispielen weiter erläutert:

Beispiel 1

Das Kopräzipitat für die Herstellung der aktiven Kataly-
 25 satorphase wird in der aus der DE-PS 20 49 583 bekannten
 Weise bereit, indem einer Lösung von 32,3 kg Nickelnit-
 rat $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 kg Kobaltnitrat $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und
 4,5 kg Eisennitrat $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 38 kg Wasser nach-
 einander eine Lösung von 0,3 kg Samariumoxid Sm_2O_3 in 3,5
 30 kg 38 %iger Salpetersäure, 5,8 kg Aerosil 200[®], 10,8 kg
 Montmorillonit, eine Lösung von 23,4 kg Ammonmolybdat
 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 31,4 kg 3,5 %iger Phosphorsäure und
 eine Lösung von 5,4 kg Bismutnitrat $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in
 4,5 kg 7,7 %iger Salpetersäure unter Rühren zugesetzt
 35 wird. Die erhaltene Suspension des Kopräzipitats wird auf

1 einem Walzentrockner getrocknet, bei 530°C im Drehrohr
calcinert und dann gemahlen. Das so erhaltene Pulver der
Vorstufe des katalytisch aktiven Materials hat eine Korn-
5 verteilung von $2 - 40\text{ }\mu\text{m}$ ($> 90\%$, Maximum bei $15\text{ }\mu\text{m}$) und
bei 400°C einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von
 $81 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$.

10 Durch Aufschlännen von $6,5\text{ kg}$ dieses Vorstufenpulvers in
 $4,7\text{ kg}$ Wasser unter Zusatz von $0,5\text{ kg}$ D-Glucose als Binde-
mittel und $0,3\text{ kg}$ Pentaerithrit (Typ R, Fa. Degussa) als
Porenbildner wird die Suspension für das Ausgangsmaterial
15 der Schale hergestellt. Als Träger zu diesem Vorstufenma-
terial werden gebrannte Steatit-Kugeln mit 4 mm Durchmes-
ser ausgewählt, die praktisch porenfrei sind, eine raue
Oberfläche (Mittenrauhwert $25\text{ }\mu\text{m}$ nach DIN 4768/1) haben
und deren longitudinaler Wärmeausdehnungskoeffizient bei
 400°C bei $90 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ liegt.

20 ~~6 kg~~ des Trägers werden in einen Driacoater 500 gegeben
und in diesem durch Einblasen von $2\text{ m}^3/\text{Min.}$ auf 80°C vor-
geheizter Luft und Drehen der Trommel mit 20 Umdrehungen
pro Minute in intensive Misch- und Fließbewegung versetzt.
Auf den so bewegten Träger werden zunächst in 2 Minuten
25 $0,4\text{ l}$ der Suspension mit einer Zweistoffdüse aufgesprüht.
Das Aufsprühen der restlichen Suspension wird so über die
Ablufttemperatur aus dem Kessel gesteuert, daß ständig
eine gleichbleibende Feuchte der Schale beobachtet wird.
Dabei fällt die Ablufttemperatur von anfänglich 48°C auf
30 39°C am Ende des Suspensionsauftrags (nach 60 Min.) ab
und der Suspensionsauftrag steigt von $0,096$ auf $0,104\text{ l/}$
Min.

35 Nach Ende des Aufsprühvorgangs schließt sich bei weiter-
drehender Trommel eine Verdichtungsphase von 5 Minuten und
dann eine 20-minütige Trockenphase bei nur einmaliger Kes-
selumdrehung pro Minute an.

5

10

20

25

Vergleichsbeispiel 1

30

BAD ORIGINAL

1 Mit diesem Vorstufenpulver wurde analog Beispiel 1 ein
Schalenkatalysator präpariert. Bei den beiden Drehrohr-
prozessen, der Porenbildner-Zersetzung und der Temperung
5 ergibt sich ein starker Abrieb (ca. 5 Gew.%). Die Schale
ist stark rissig und teilweise sind Stücke abgeplatzt. Für
diesen Katalysator, bei dem der Wärmeausdehnungskoeffizient
des Vorstufenpulvers nicht durch eine geeignete Temperatur-
behandlung auf den des Trägers abgestimmt worden war, be-
10 trägt der Abrieb im La-Roche-Friabilator 15 Gew.%.

Vergleichsbeispiel 2

Das gemäß Beispiel 1 hergestellte Vorstufenpulver wird zur
15 Präparation eines Katalysators im Dragierkessel verwendet.
Dazu werden im 50 kg-Dragierkessel 30 kg des im Beispiel
1 verwendeten Steatit-Trägers vorgelegt und durch eine
Rotation des Kessels von 21 Umdrehungen pro Minute bei
20° Kesselneigung in Mischbewegung gebracht. 31 kg des Vor-
20 stufenpulvers werden mit 2,5 kg D-Glucose und 1,5 kg Penta-
erithrit in 22 l Wasser suspendiert. Die Oberfläche der be-
wegten Schüttung wird mit 200 m³/Stunde auf 90° C erhitzter
Luft beaufschlagt. Zum Aufziehen der Schale wurde bei
leicht abfallendem Durchfluß von anfänglich 0,5 l Suspen-
25 sion/Monat auf 0,48 l/Min. nach einer Stunde die Suspen-
sion durch eine Zweistoffdüse aufgesprüht. Nach Ende des
Auftrags (ca. 80 Minuten) wird die Schale noch 10 Minuten
bei weiterlaufendem Kessel verdichtet. Der erhaltene Scha-
lenkatalysator wird 15 Stunden bei 40° C getrocknet, bei
30 400° C im Drehrohr der Porenbildner zersetzt und bei 550° C
und 15 Minuten Verweilzeit im Drehrohr getempert.

Der erhaltene Katalysator hat die folgenden physikalischen
Eigenschaften:

35 Der mittlere Durchmesser beträgt 5,3 mm mit einer Standard-
abweichung von 0,68 mm.

1 Der Roll- und Fallverschleiß im Roche-Friabilator (20 Um-
drehungen/Min., 7 Minuten Laufzeit) liegt bei 1 Gew.% vor
und bei 1,2 Gew.% nach einer Temperaturwechselbelastung
zwischen 250 und 400° C (100 Zyklen in 50 Stunden). Beim
5 Falltest von 100 ml durch ein 3,4 m langes Rohr mit 20 mm
Innendurchmesser entstand ein Anteil an Bruch von < 2 mm
von 0,2 Gew.%.

10 Beispiel 2

Die katalytische Wirkung des in Beispiel 1 hergestellten
Katalysators wurde in einem technischen Reaktor-Rohr von
20,5 mm Innendurchmesser, das von außen durch ein Salzbad
15 gekühlt wird, bei einer Katalysatorschüttungslänge von
2,7 m anhand der Umsetzung von Propen zu Acrolein getestet.

20 a) Bei einer Einspeisung von 5 Mol Propen/Stunde, 40 Mol
Luft/Stunde und 10,1 Mol H₂O/Stunde werden bei einer
Salzbadtemperatur von 351° C ein Umsatz von 94 %, eine
Acrolein-Einsatzausbeute von 79,2 und eine Summenselek-
tivität für Acrolein und Acrylsäure von 92,5 % er-
reicht.

25 b) Bei einer Einspeisung von 5 Mol Propen/Stunde, 38 Mol
Luft/Stunde und 29 Mol rückgeführtem Abgas/Stunde (Zu-
sammensetzung: 7 % O₂, 1 % Propen, 92 % Inertgas
(Propan, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Wasser))
werden bei einer Salzbadtemperatur von 355° C ein Um-
satz von 94,9 %, eine Acrolein-Ausbeute von 79,5 % und
30 eine Selektivität für Acrolein und Acrylsäure von 92 %
erhalten.



1 Beispiel 3

Als Vorstufe des katalytisch aktiven Materials wurde ein Rohkatalysatorpulver entsprechend DE-PS 21 45 851 eingesetzt. Dieses wurde 8 Stunden bei 300° C einer Wärmebehandlung unterworfen. Es wies die Zusammensetzung 67,1 Gew.% MoO₃, 12,8 Gew.% Fe₂O₃ und 20,1 Gew.% TiO₂ auf. Der Hauptbereich (90 %) der Kornverteilung lag zwischen 1 und 10 µm, mit dem 50 %-Wert bei 1,7 µm. Die Wärmeleitfähigkeit des katalytischen Materials betrug 73·10⁻⁷/° C.

2 kg dieses Pulvers wurden in 2 kg Wasser nach Zugabe von 0,12 kg Harnstoff (als Bindemittel) suspendiert. Als Träger für dieses Vorstufenmaterial wurden 6 kg Aluminiumsilikatträger mit einer spezifischen Oberfläche von kleiner 1 m²/g, einer Makroporosität, bei der 90 % der Poren zwischen 30 und 250 µm liegen, einer oberflächlichen Rauigkeit nach DIN 4768/1 mit einem Mittenrauhwert von 40 µm, einem Durchmesser von 48 mm und einem Wärmeausdehnungskoeffizienten von 69·10⁻⁷/° C (bei 400° C) in einen Driacoater 500 gegeben. Durch Einblasen von 4 m³/Min. auf 95° C vorgeheizter Luft und Drehen der Trommel mit 20 Umdrehungen/Min. wurde der Träger in intensive Misch- und Fließbewegung versetzt.

Die Suspension der Vorstufe wurde innerhalb von 75 Minuten so auf den fluidisierten Träger aufgesprüht, daß die Ablufttemperatur von anfangs 50 auf 44° C am Ende des Auftrags sank. Nach einer Nachverdichtungsphase von 5 Minuten im Driacoater bei weiterer Fluidisierung und Trocknung des Roh-Schalenkatalysators wurde dieser ca. 15 Stunden luftgetrocknet und dann abschließend 5 Stunden bei 425° C im Luftstrom getempert. Die Abriebfestigkeit im La-Rochefriabilator-Standardtest (7 Min., 20 U/min.) betrug 0,3 Gew. %.

1 5.180 g (ca. 3.760 ml) des fertigen Schalenkatalysators
wurden in neun Rohre (Innendurchmesser 18,1 mm) eines
Rohrbündelreaktors gleichmäßig eingefüllt. Die Schüttlänge
am Katalysator betrug in den z. T. mit seitlich eingeführ-
5 ten Temperaturmessfühlern ausgerüsteten Rohren ca. 173 cm.

Der Rohrbündelreaktor wurde durch einen Kreislaufstrom von
geschmolzenem Salz gekühlt. Die Salzbadtemperatur betrug
10 301° C. In den Reaktor wurde ein auf ca. 290 - 300° C vor-
gewärmter Gasstrom von 4.640 Nl/h folgender Zusammensetzung
eingespeist: 11,1 Vol % Methanol, 12,8 Vol % Sauerstoff,
Rest Inerte, im wesentlichen Stickstoff, neben geringen
Mengen Wasserdampf (ca. 0,5 Vol %). Die Maximaltemperatur
15 im Katalysatorbett betrug 355° C. Das den Reaktor verlas-
sende Gas wurde sofort abgekühlt; die kondensierbaren Pro-
dukte wurden anschließend mit Wasser absorbiert. Über einen
Bilanzierungszeitraum von 72 Stunden wurde bei einem Um-
satz von 99 % des eingesetzten Methanols eine Ausbeute von
20 93,1 % Formaldehyd, bezogen auf eingesetztes Methanol, er-
halten.

Beispiel 4

25 Entsprechend Beispiel 1 der DE-PS 20 09 172 wurde ein Vor-
stufenpulver hergestellt, das Antimon, Molybdän, Vanádium
und Wolfram im molaren Verhältnis von 6 : 12 : 3 : 1,2
enthielt. Das walzengetrocknete Kopräzipitat wurde bei
250° C durch Calcinierung im Drehrohr weitgehend in die
30 Oxide überführt und dann gemahlen. Das Pulver hatte dann
eine Kornverteilung mit einem Hauptbereich (>90 %) von
2 - 50 µm mit Maximum bei 4,7 µm und einen Wärmeausdehnungs-
koeffizienten bei 400° C von $86 \cdot 10^{-7} / ^\circ \text{C}$.

35 6,5 kg dieses Vorstufenpulvers wurden in 3,5 kg Wasser
mit 0,2 kg Glucose als Bindemittel suspendiert und im
Driacoater auf 6 kg Steatit-Träger (wie in Beispiel 1)
innerhalb von 75 Min. aufgesprüht.

1 Dabei wurde der Träger durch auf 80° C vorgewärmte Luft
und Rotation des Kessels in intensive Fließ- und Mischbe-
wegung versetzt. Die aktivierende, abschließende Wärmebe-
handlung erfolgte bei 360° C im Drehrohr mit einer Ver-
5 weilzeit von 15 Minuten. Die Abriebfestigkeit im La-Roche-
Friabilator-Standardtest (7 Min. 20 U/Min.) betrug 0,05
Gew.%.

10 58 g dieses Schalenkatalysators wurden in ein Reaktorrohr
von 16 m Innendurchmesser eingefüllt, das von außen durch
eine Salzschnelze gekühlt wird. Es wurde bei 301° C Salz-
badtemperatur ein Gasstrom, bestehend aus 1,4 Mol/h Luft,
0,5 Mol/h Wasser und 0,16 Mol/h Acrolein über den Kataly-
15 sator geleitet und man erhielt einen Umsatz von 98,8 %
und eine Acrylsäureausbeute von 94,5 %, bezogen auf ein-
gesetztes Acrolein.

Beispiel 5

20

Ein Vorstufenpulver wurde gemäß DE-PS 20 09 172 durch Ko-
präzipitation von 23,3 kg Antimontrioxid, 4,7 kg Ammonium-
metavanadat, 12,8 kg Titandioxid, 11,7 kg Montmorillonit
und 5,8 kg pyrogene Kieselsäure, Walzentrocknung und 0,3
25 Stunden Wärmebehandlung bei 450° C hergestellt. Das er-
haltene Pulver hat nach Mahlen ein Kornspektrum von
1 - 120 µm (90 %) mit einem Maximum von 15 µm und einen
Wärmeausdehnungskoeffizienten bei 400° C von $65 \cdot 10^{-7} / ^\circ \text{C}$.

30 9 kg dieses Vorstufenpulvers wurden in 6 kg Wasser mit 0,4
kg Glucose als Bindemittel und 0,6 kg Pentaerythrit sus-
pendiert und im Driacoater auf 6 kg Aluminiumsilikatkugeln
(wie Beispiel 3) in 85 Minuten aufgesprüht. Dabei wurde
der Träger durch auf 80° C vorgeheizte Luft und Drehen des
35 Kessels fluidisiert und der Aufsprühvorgang so gesteuert,
daß die Ablufttemperatur aus dem Kessel von anfangs 47° C
auf 37° C am Ende abgesenkt wurde.

1 Nach Lufttrocknung (15 Stunden) wurde der Schalenkataly-
sator abschließend wärmebehandelt, indem er nacheinander
3 Stunden bei 550° C, 1 Stunde bei 650° C und 3 Stunden
5 bei 770° C im Muffelofen getempert wurde. Der Abrieb des
fertigen Schalenkatalysators betrug im La-Roche-Friabila-
tor-Standardtest 0,1 Gew.%.
10

Der Katalysator ist vorzüglich geeignet für die Ammonoxi-
dation von aromatischen und heteroaromatischen Kohlenwas-
serstoffen.

Beispiel 6

15 2 kg des in Beispiel 1 hergestellten Vorstufenpulvers
werden in 1,9 kg Wasser unter Zusatz von 0,05 kg Glucose
als Bindemittel suspendiert. Im Diacoater 500 werden 6
kg eines Aluminiumsilikatträgers mit einer spezifischen
Oberfläche von kleiner 1 m²/g, einem Durchmesser von 4,8
20 mm, einer Makroporosität, bei der 90 % der Poren zwischen
70 und 500 µm liegen, einer oberflächlichen Rauigkeit
nach DIN 4768/1 mit einem Mittenrauhwert von 48 µm und
einem Wärmeausdehnungskoeffizienten bei 400° C von
72.10⁻⁷/° C durch Einblasen von 2 m³/min auf 70° C vorge-
25 heizter Luft und durch Drehen der Trommel bei 12 Umdre-
hungen/Min. in intensive Misch- und Fließbewegung ver-
setzt und auf den so bewegten Träger in 35 Minuten die
Suspension analog zu Beispiel 1 so aufgesprüht, daß die
Ablufttemperatur von anfänglich 43° C auf 38° C absinkt.
30 Nach Trocknen des Rohkatalysators wird er bei 575° C im
Drehrohr aktiviert. Der Abrieb, gemessen im La-Roche-Fria-
bilator betrug 0,2 Gew.%.
35

1

Beispiel 7

Ein Vorstufenpulver wurde entsprechend Beispiel 1 hergestellt, nur mit dem Unterschied, daß der Samariumoxidlösung zusätzlich 0,4 kg Kaliumnitrat zugesetzt wurden. Das bei 470° C im Drehrohr calcinierte Vorstufenpulver hat einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von $80 \cdot 10^{-7}/^{\circ} \text{C}$.

9 kg dieses Vorstufenmaterials wurden mit 0,7 kg Pentaerithrit (Porenbildner) und 0,8 kg Glucose (Bindemittel) in 5,3 kg Wasser suspendiert und im Driacoater auf 6 kg intensiv bewegten Steatit-Trägern (wie in Beispiel 1) aufgesprüht. Dabei wurden die $2,5 \text{ m}^3/\text{min}$ Zuluft auf 85° C vorgewärmt und die innerhalb von 95 Minuten aufgesprühte Suspension so dosiert, daß die Ablufttemperatur von anfänglich 51° C auf 42° C absank. Nach Trocknen, Zersetzen von Porenbildner und Bindemittel bei 400° C und Aktivieren bei 550° C im Drehrohr hatte der Katalysator einen Abrieb im La-Roche-Friabilator von 0,3 Gew.%.

20

Beispiel 8

Ein Vorstufenpulver wurde analog zu Beispiel 1 hergestellt, indem einer Lösung von 6,7 kg Nickelnitrat $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 12,3 kg Kobaltnitrat $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 6,9 kg Eisennitrat $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 30,4 kg Wasser nacheinander eine Lösung von 18,4 kg Ammoniummolybdat $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 24,1 kg 3,1 %iger Phosphorsäure, eine Lösung von 7 kg Bis-
mutnitrat $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 7,0 kg 0,8 %iger Salpetersäure und 6 kg pyrogene Kieselsäure (Aerosil® 200) unter Rühren zugesetzt wurde. Das entstehende Kopräzipitat wurde auf einem Walzentrockner bei 140° C getrocknet und bei 535° C im Drehrohr calciniert und dann in einer Stiftmühle gemahlen.

35

- 1 Das erhaltene Pulver hat eine Kornverteilung von 5 - 80 μm (90 % Wert) mit einem Maximum bei 30 μm und einem Wärmeausdehnungskoeffizienten von $85 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$.
- 5 Aus 7,5 kg dieses Vorstufenpulvers mit einem Zusatz von 0,6 kg Glucose und 0,5 kg Pentaerithrit in 6,2 kg Wasser und 6 kg Steatit-Träger wurde entsprechend Beispiel 1 ein abriebfester Schalenkatalysator im Driacoater 500 hergestellt. Der Abrieb im La-Roche-Friabilator betrug 0,25 Gew.%.
10

Beispiel 9

- 15 Ein Vorstufenpulver wurde wie in Beispiel 8 hergestellt, nur mit einer zusätzlichen Beigabe von 0,2 kg KNO_3 zur ersten Lösung. Das erhaltene Pulver hat eine Kornverteilung von 3 - 70 μm (90 % Wert) mit einem Maximum bei 25 μm und einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von $84 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$.
- 20 Aus 5,5 kg dieses Vorstufenpulvers mit 0,4 kg Glucose in 4,5 kg Wasser und 6 kg Steatit-Träger wurde entsprechend Beispiel 1 ein abriebfester Schalenkatalysator im Driacoater 500 hergestellt. Der Abrieb im La-Roche-Friabilator betrug 0,3 Gew.%.
25

Beispiel 10

- 30 50 ml des in Beispiel 8 hergestellten Katalysators wurden in einen von außen durch ein Salzbad auf 362°C temperierten Rohrreaktor von 16 mm Innendurchmesser gefüllt. Bei einer Einspeisung pro Stunde von 0,25 Mol Propen, 45 Nl Luft und 9,5 g Wasser erhält man einen Umsatz von 92,5 %, eine Acroleinausbeute, bezogen auf eingesetztes Propen, von 80,5 % und eine Summenselektivität, bezogen auf eingesetztes Propen, von 95,8 %.
35

1 Beispiel 11

50 ml des im Beispiel 6 hergestellten Katalysators wurden
in einen von außen durch ein Salzbad auf 370° C temperier-
5 ten Reaktor von 16 mm Innendurchmesser gefüllt. Bei einer
Einspeisung pro Stunde von 0,15 Mol Isobuten, 35 Nl Luft
und 10,5 kg Wasser erhält man einen Umsatz von 91 % und,
bezogen auf eingespeistes Isobuten, eine Methacroleinaus-
beute von 74,1 % sowie eine Summenausbeute für Methacro-
10 lein und Methacrylsäure von 82,4 %.

Beispiel 12

15 50 ml des im Beispiel 7 hergestellten Katalysators wurden
in einen von außen durch ein Salzbad auf 355° C temperier-
ten Reaktor von 16 mm Innendurchmesser gefüllt. Bei einer
Einspeisung pro Stunde von 0,15 Mol t-Butanol, 35 Nl Luft
und 10,5 kg Wasser erhält man einen Umsatz von 92,8 % und,
bezogen auf eingespeistes t-Butanol, eine Methacroleinaus-
20 beute von 75,2 % und eine Summenausbeute für Methacrolein
und Methacrylsäure von 81,9 %.

Beispiel 13

25 50 ml des im Beispiel 9 hergestellten Katalysators wurden
wie in Beispiel 11 bei einer Salzbadtemperatur von 382° C
getestet. Der Umsatz lag bei 93,6 %, die auf eingespeistes
Isobuten bezogene Methacroleinausbeute bei 75,6 % und die
30 Summenselektivität für Methacrolein und Methacrylsäure bei
82,9 %.



1 Beispiel 14

80 ml des nach Beispiel 5 hergestellten Katalysators wurden in einen von außen auf 430° C temperierten Reaktor von
5 20,5 mm Innendurchmesser gefüllt. Bei einer Einspeisung pro Stunde von 0,12 Mol β -Picolin, 80,5 Nl Luft, 16 Nl Ammoniak und 19 g Wasser erhielt man einen Umsatz von 89,5 % und eine auf eingesetztes β -Picolin bezogene Selektivität zu Nicotinsäurenitril von 79 %.

10

15

20

25

30

35

1

5

D e g u s s a Aktiengesellschaft
Weißfrauenstraße 9, 6000 Frankfurt/Main

10

Verfahren zur Herstellung von abrieb-
festen Schalenkatalysatoren und Ver-
wendung dieser

15

Patentansprüche

20

1. Verfahren zur Herstellung von abriebfesten Schalenka-
talyse-
toren aus einem oberflächlich rauhen, inerten
Träger mit einer Korngröße von 0,5 bis 6 mm und einer
25 diesen umhüllenden und in ihm verankerten Schale aus
aktivem Katalysatormaterial durch Bewegen einer Schüt-
tung des Trägers und Aufsprühen einer Suspension des
Ausgangsmaterials für die Schale unter Teilabzug des
Suspensionsmittels durch einen Gasstrom von 20 - 250°C,
30 wobei eine im wesentlichen gleichbleibende Restfeuchte
der Schale aufrechterhalten wird sowie Trocknen und
Tempern, dadurch gekennzeichnet, daß man die Träger-
schüttung durch mechanische Einwirkung in Mischbewegung
versetzt und sie gleichzeitig durch Einblasen eines
35 fluidisierenden, die Vermischung verstärkenden Gas-



1 stromes von unten her auflockert, dieser Schüttung im
Gegenstrom zum Gas die ein Bindemittel und gegebenen-
falls Porenbildner enthaltende Suspension einer Vorstu-
fe des katalytisch aktiven Materials in einer mit an-
5 wachsender Dicke der Schale zunehmenden Menge zuführt,
wobei die Mengen von abgezogenem und aufgesprühtem Sus-
pensionsmittel in einem weitgehend konstanten Verhält-
nis gehalten werden, das von der jeweils verwendeten
Kombination aus Träger und Vorstufe bestimmt wird und
10 wobei die Wärmeausdehnungskoeffizienten von Träger und
getrockneter pulverförmiger Vorstufe so abgestimmt sind,
daß sie sich im Höchstfall um 15 % unterscheiden, daß
man nach Beendigung des Aufsprühens die Schale durch
Fortsetzen der verstärkten Mischbewegung verdichtet,
15 dann die mechanische Mischbewegung einstellt, das Gut
im weiterströmenden Gas trocknet und es schließlich,
gegebenenfalls nach Zersetzen eines zugegebenen Poren-
bildners, tempert.

- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man das Aufbringen und Trocknen der Schale in einer
Vorrichtung gemäß der DE-OS 28 05 801 durchführt.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeich-
net, daß man den fluidisierenden Gasstrom auf einen
spezifischen Durchsatz von 15 - 50 Nm³/Stunde/Liter
Träger einstellt.
- 30 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1. - 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß als Suspensionsmittel Wasser verwendet
wird.
- 35 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Suspension zu 20 bis 80, vorzugs-
weise 40 - 70, insbesondere 55 Gew.% aus der pulver-
förmigen Vorstufe besteht.

- 1 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Suspension als Bindemittel 0,5 - 10, vorzugsweise 2 - 5, insbesondere um 4 Gew.% Glucose oder Harnstoff enthält.
- 5
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Suspension des pulverförmigen Ausgangsmaterials für die Schale 1 - 10 Gew.%, bezogen auf das Gewicht dieses Materials, eines im Suspensionsmittel schwerlöslichen feinteiligen Porenbildners zugesetzt wird, welcher unterhalb der Tempertemperatur durch Thermolyse oder Oxidation entfernbar ist.
- 10
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Vorstufe des katalytisch aktiven Materials ein getrocknetes oder unterhalb der Temperatur calciniertes Kopräzipitat aus vereinigten Salzlösungen der katalytisch aktiven Elemente eingesetzt wird.
- 15
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorstufe ein Pulver mit einer Kornverteilung von 1 - 150 μm mit einem vorzugsweisen Maximum im Bereich von 1,5 - 30 μm ist.
- 20
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der pulverförmigen Vorstufe das 0,1 - 2-fache des Trägergewichts beträgt.
- 25
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmeausdehnungskoeffizient des Vorstufenpulvers durch eine Temperaturvorbehandlung bei 250 - 600° C auf den des Trägers abgestimmt wird.
- 30
- 35



1
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 11, dadurch gekenn-
zeichnet, daß als Vorstufe ein oxidisches Pulver der
Zusammensetzung $Ni_a Co_b Fe_c Bi_d P_e Mo_f O_x$, in dem a eine Zahl
von 2 - 20, b eine Zahl von 0 - 15, a und b eine Zahl
5 von 2 - 20, c eine Zahl von 0,1 - 7, d eine Zahl von
0,1 - 4, e eine Zahl von 0,1 - 4, f etwa 12 und x eine
Zahl von 35 - 85 ist sowie zusätzlich 0,2 bis 5 % Tantal
oder Samarium, berechnet als Ta_2O_5 oder Sm_2O_3 sowie ge-
gebenenfalls noch 0,05 bis 3,0 % Alkali- oder Erdalkali-
10 metall, berechnet als Oxid, gegebenenfalls auf einer
Trägersubstanz aus einem Schichtsilikat und/oder hoch-
dispersem Siliciumdioxid - im ersten Fall im Gewichts-
verhältnis 10 : 1 bis 1 : 1 - eingesetzt und der Schalen-
katalysator 0,05 - 5 Stunden bei $520 - 650^\circ C$ getempert
15 wird.

13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 11, dadurch gekenn-
zeichnet, daß als Vorstufe ein oxidisches Pulver der
Zusammensetzung $Sb_{1-60} Mo_{12} V_{0,5-25} W_{0,1-12} M_{0-12} O_x$, wobei
20 M mindestens eines der Elemente Blei, Silber, Kupfer,
Zinn, Titan, Wismut bedeutet, eingesetzt und der Scha-
lenkatalysator 0,05 - 5 Stunden bei $320 - 450^\circ C$ ge-
tempert wird.

25 14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 11, dadurch gekenn-
zeichnet, daß als Vorstufe ein oxidisches Pulver aus
Molybdän und Eisen, mit einem $MoO_3 : Fe_2O_3$ -Verhältnis
von 10, dem gegebenenfalls 3 - 60 Gew.% TiO_2 beige-
30 mengt sein können, eingesetzt und der Schalenkatalysa-
tor 3 - 10 Stunden bei $300 - 500^\circ C$ getempert wird.

15. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 11, dadurch gekenn-
zeichnet, daß als Vorstufe ein oxidisches Pulver aus
den Oxiden von Antimon und Vanadin im Verhältnis 1,1 :
35 1 bis 50 : 1, das zusätzlich wenigstens eines der Ele-

1 mente Eisen, Kupfer, Titan, Kobalt, Mangan und Nickel
und gegebenenfalls Trägersubstanz aus Schichtensilikat
und hochdispersem Siliciumdioxid enthält, eingesetzt
5 und der erhaltene Schalenkatalysator 2 - 8 Stunden
zwischen 600 und 1.100° C getempert wird.

16. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 14, dadurch gekenn-
zeichnet, daß als Träger α -Aluminiumoxid, Aluminium-
10 silikat, Magnesiumsilikat oder Siliciumcarbid einge-
setzt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß
das α -Aluminiumoxid bzw. das Aluminiumsilikat eine
15 Porosität aufweist, gemäß welcher 90 % der Poren im
Bereich von 2 - 2000, bevorzugt 20 - 300 μ m liegen.

18. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß
das Magnesiumsilikat bzw. das Siliciumcarbid praktisch
20 porenfrei ist.

19. Verfahren nach den Ansprüchen 16 - 18, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Rauigkeit der Trägersoberfläche einen
Mittenrauhwert von 5 - 50 μ m nach DIN 4768/1, gemessen
25 mit dem Rauhtiefenmesser nach Hommel, hat.

20. Verwendung des nach Anspruch 12 sowie Ansprüchen 16 -
19 erhältlichen Schalenkatalysators zur Herstellung
von Acrolein bzw. Methacrolein durch Oxidation von
30 Propylen bzw. Isobuten oder tert.-Butanol.

21. Verwendung des nach Anspruch 13 sowie Ansprüchen 16 -
19 erhältlichen Schalenkatalysators zur Herstellung
von Acrylsäure oder Methacrylsäure durch Oxidation von
35 Acrolein oder Methacrolein.

¹
22. Verwendung des nach Anspruch 14 sowie Ansprüchen 16 -
19 erhältlichen Schalenkatalysators zur Herstellung von
Formaldehyd durch Oxidation von Methanol.

⁵
23. Verwendung des nach den Ansprüchen 15 - 19 erhältlichen
Schalenkatalysators zur Herstellung von aromatischen
und heteroaromatischen Nitrilen durch Ammonoxidation
von alkylsubstituierten aromatischen und heteroaroma-
tischen Kohlenwasserstoffen.

10

15

20

25

30

35

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.